

磺化苯乙烯-马来酸酐共聚物

张举贤 许志猷

(河南大学化学系, 开封)

摘要 磺化苯乙烯-马来酸酐共聚物是由苯乙烯-马来酸酐共聚物直接磺化并中和成钠盐制备。由于它分子中含有很多磺酸及羧酸负离子, 因此, 是一很好的阴离子聚电解质, 被广泛用于泥浆稀释剂、水泥添加剂和皮革鞣剂等。

关键词 苯乙烯、马来酸酐、共聚物、磺化

近年来, 磺化苯乙烯-马来酸酐共聚物(SSMA)的应用开发比较活跃, 这与当今能源开发、节能、提高经济效益等密切相关。据估计, SSMA的开发应用在今后将得到更长的发展。

SSMA可用作钻井泥浆稀释剂、水质稳定剂、水泥混凝土添加剂、皮革鞣剂等, 广泛应用于石油、建筑、化工、选矿、印刷等工业。

80年代初, 美国开发了磺化苯乙烯-马来酸酐共聚物的钠盐, 用作高温钻井泥浆稀释剂, 在260°C以上仍具有很好的稀释作

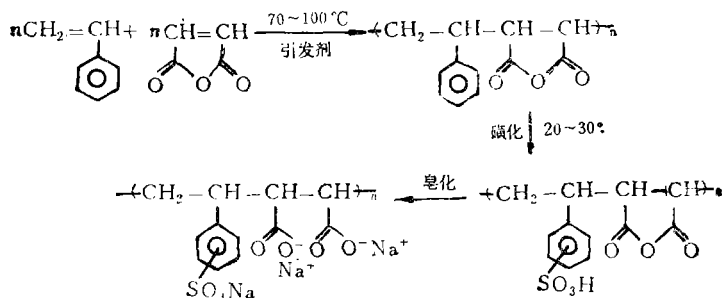
用^[1]。作为水质稳定剂和污水处理剂, 美国贝益公司(Betgz Inc.)、道化学公司(Dow Chemical Co.)、孟山都公司(Monsanto Co.)和英国、联邦德国的一些公司对SSMA作了进一步的改进^[2]。我们也合成了SSMA, 并将它用作水质稳定剂、皮革鞣剂和钻井泥浆稀释剂, 经几年来的应用证明效果较好。本文就SSMA的合成及应用作简要介绍。

1. SSMA的合成

常用的合成路线有两条:

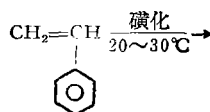
(1) 先共聚后磺化

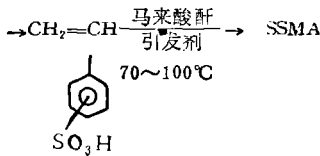
聚合反应是以过氧化苯甲酰(BPO)作



引发剂, 在二甲苯和丙酮混合溶剂中进行。磺化一般在卤代烃中进行。道化学公司采用浓硫酸磺化, 也可采用氯磺酸磺化。

(2) 先磺化后共聚





此方法可以根据配料比,制备苯乙烯含量高(如马来酸酐比为3:1)的共聚物,由于共聚物中磺酸基比例大且分布均匀,所以性能要比路线(1)合成的好。为了增加水溶性,磺化后再进行皂化,使磺酸基和马来酸酐均转化成钠盐。

2. SSMA的应用

(1) 钻井泥浆稀释剂

随着钻井技术的提高,油井愈来愈深,温度愈来愈高且泥浆也越来越稠。为控制泥浆的粘度,需加入泥浆稀释剂以保证钻井工作正常进行。目前常用的稀释剂有栲胶、丹宁、铁铬木质素磺酸盐(FCLS)等。这些稀释剂的主要缺点是高温失效,因随着钻井深度的增加温度越来越高,因而这些稀释剂不能满足于深井钻探。

SSMA是一种优良的抗高温稀释剂,在约260°C时仍具有很好的稀释效果,抗盐、抗污染,所以很适合应用于深井钻探。

河南大学曾和中原油田勘探局对3种SSMA产品在250°C于防塌泥浆、低固泥浆中进行测试,结果表明:SSMA在250°C仍具有很好的流动稳定性,而作为对比试验的FCLS,只能抗150°C,温度再高就很快变稠,其结果与文献[1]相符。

(2) 水质稳定剂

工业给水系统中的水垢严重影响热交换,热利用率很低,稳定水质已成为当今工业的一大问题。SSMA可把水中的钙、镁、铁等离子清除掉,是有效的水质稳定剂。除控制水中的钙、镁、铁离子外,还可以阻止水垢沉积,加之它的耐热性好,特别适用于高温锅炉给水系统。作为水质稳定剂,共聚物中磺化聚苯乙烯所占比例要大,与马来酸

酐的比率最好能达到3:1^[3],但这样的共聚物合成需将苯乙烯先磺化,再和马来酸酐共聚。共聚物的分子量以4000~6000为最好。

分子量为4000、苯乙烯:马来酸酐=3:1的SSMA只需加2ppm,水垢可减少约87%;加10ppm基本上不结水垢。若与多价金属螯合剂配合使用,效果更佳^[4]。例如用1.5%SSMA、24.5%乙二胺四乙酸和74%的水组成的除垢剂,加量1ppm,水中钙离子浓度可维持不大于22ppm,阻垢率接近100%。若将SSMA与丙烯酸-丙烯酸-2-羟基丙酯共聚物配合使用,去水垢效果也相当好。

(3) 水泥、混凝土添加剂

SSMA添加到水泥中,能有效地改进水泥浆、混凝土的流动性^[5]。这是因为SSMA可提高水泥浆的流动速率和使水泥浆发生湍流,能在一定的时间内防止水泥浆在放置过程中变稠。由于SSMA使水泥浆的表观粘度下降,因此在保持粘度不变的情况下,可降低水泥浆中的含水量,使浇筑的水泥件具有较高的强度。SSMA的添加量,一般为干水泥的0.1~0.2%。

用作水泥添加剂的SSMA,可直接从苯乙烯-马来酸酐共聚体磺化制备^[6],用分子量1600的共聚物加浓硫酸,再在30~40°C滴加发烟硫酸。磺化的共聚物溶于反应液中,滤出未反应的共聚物,滤液用碱石灰中和残余的酸后用氢氧化钠皂化成钠盐即可,收率90%。

(4) 皮革鞣剂

SSMA还是一种优良的皮革鞣剂^[7],可用于制作绵羊、山羊的正面革和绒面革,也可用于生产牛皮革。河南大学与开封鞣革厂共同开发的SSMA鞣革剂已使用多年,效果良好。用SSMA鞣制的革装,革面丰满、柔软,料面紧密,弹性高,从而近年来深受国内外重视。

